

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-082364

(43)Date of publication of application : 28.03.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/62

(21)Application number : 07-255528

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

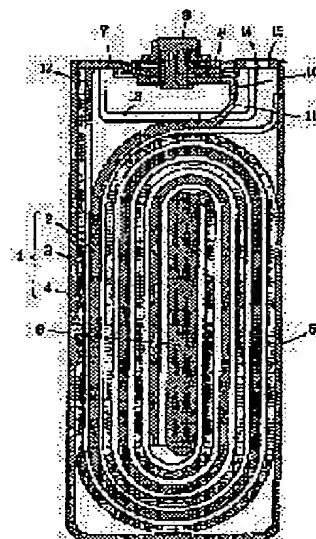
(22)Date of filing : 07.09.1995

(72)Inventor : FUKUNAGA TAKAO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive and high capacity nonaqueous secondary battery by using a chargeable-dischargeable positive electrode active material containing at least an Li ion and a binding agent composed of hydroxycellulose having the specific composition and polytetrafluoroethylene resin in a positive electrode mix layer.

SOLUTION: In a positive electrode plate 2, positive electrode mix paste is applied to both surfaces of a current collecting body, and drying-rolling is performed, and a positive electrode mix layer is formed. In preparation of a positive electrode mix, hydroxyethyl cellulose dissolved in ethylene diamine is added/kneaded at a rate of 1 to 10wt.% to/in a material by mixing a positive electrode active material (LiNiO₂) and acetylene black together in the weight ratio of 100:5, and it is formed in a paste shape. Polytetrafluoroethylene resin is added/kneaded by 1 to 10wt.% to/in this paste-like material. Al foil of 20μm is used as a current collecting body. A belt-like negative electrode plate 3 is obtained in such a way that a carbon material is kneaded by a carboxymethyl cellulose aqueous solution, and it is formed as negative electrode paste, and is applied to both surfaces of copper foil of 18μm, and drying-rolling processing is performed. At this time, the weight ratio of a carbon material to carboxymethyl cellulose is 90:10.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-82364

(43)公開日 平成9年(1997)3月28日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
4/02			4/02	C
4/62			4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-255528

(22)出願日 平成7年(1995)9月7日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 福永 孝夫

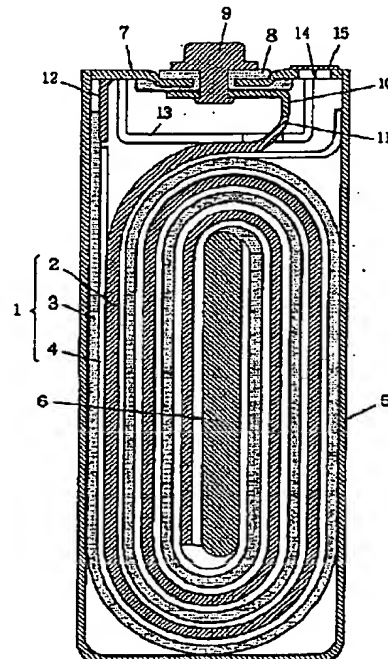
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 安価な高容量非水二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明になる非水二次電池は、正極合剤層を有する正極と、負極と、非水電解液とを備えてなり、正極合剤層は、少なくともリチウムイオンを含有する充放電可能な正極活物質と該正極活物質を結着する結着剤とを有しており、該結着剤は、ヒドロキシエチルセルロースとポリテトラフルオロエチレン樹脂とからなり、該ヒドロキシエチルセルロースの含有量が1重量%～10重量%であって、かつポリテトラフルオロエチレン樹脂の含有量が1重量%～10重量%であることを特徴とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極合剤層を有する正極と、負極と、非水電解液とを備えてなり、

正極合剤層は、少なくともリチウムイオンを含有する充放電可能な正極活物質と該正極活物質を結着する結着剤とを有しており、

該結着剤は、ヒドロキシエチルセルロースとポリテトラフルオロエチレン樹脂とからなり、

該ヒドロキシエチルセルロースの含有量が1重量%～10重量%であって、かつポリテトラフルオロエチレン樹脂の含有量が1重量%～10重量%であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は携帯電話等に使用される機器の駆動用電源としての非水電解液二次電池に関し、特に正極合剤の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の軽薄短小化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量および高エネルギー密度であって、かつ充放電サイクル特性の優れた長寿命二次電池への要望が高くなっている。

【0003】このような点で、非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池は高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0004】上述の非水電解液二次電池の用途とされるビデオカメラや携帯用パソコン等の電子機器では、比較的消費電力が大きいので、電極面積が大きくとれ、重負荷での使用に耐え得る構造、つまり帯状の正極、負極、セパレータをその長さ方向に巻回して構成する渦巻き状の構造が有効とされている。

【0005】このような渦巻き状構造で電極面積を大きくするためには、電極を薄くすることが望まれる。このため、帯状電極板の製造方法としては、合剤をペースト状にして集電体に塗布する方法が有効である。

【0006】この方法は、活物質および結着剤と、場合によっては導電剤として金属粉やカーボン粉末等を溶媒に分散させることによって得られるペーストを金属集電体に塗布し、その後乾燥させて金属集電体上に合剤層を形成させるものである。

【0007】このような電極を製造するための技術としては、渦巻き状構造に適した柔軟性を与えるため、ポリテトラフルオロエチレン樹脂を結着剤として使用することが知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、金属集電体上に正極合剤ペーストを塗布する場合、ペーストそのものが金属集電体上に滑ってしまい、厚みが薄くかつ均一な塗着ができないという問題がある。

2

【0009】さらに、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン樹脂は、金属集電体との結着力が十分でないため、乾燥後、金属集電体から合剤層が剥離しやすいという問題がある。

【0010】そこで、本発明は、金属集電体上にペーストを均一に塗着できるとともに正極合剤層の剥離が生じず、しかも比較的少量で十分な結着力を示す結着剤の開発により、製造工程における煩雑さ、及び歩留まりのない、安価な高容量非水二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明になる非水二次電池は、正極合剤層を有する正極と、負極と、非水電解液とを備えてなり、正極合剤層は、少なくともリチウムイオンを含有する充放電可能な正極活物質と該正極活物質を結着する結着剤とを有しており、該結着剤は、ヒドロキシエチルセルロースとポリテトラフルオロエチレン樹脂とからなり、該ヒドロキシエチルセルロースの含有量が1重量%～10重量%であって、かつポリテトラフルオロエチレン樹脂の含有量が1重量%～10重量%であることを特徴とする。

【0012】なお、前記結着剤の含有量は、少なくとも正極活物質と結着剤とを含む正極合剤が溶剤に溶解したペーストから形成される場合であって、このペーストを乾燥し、溶剤を除去した後の正極合剤層中における結着剤の重量%を示す。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態について説明する。

【0014】図1は、本発明になる渦巻き電極を備えた角型電池の縦断面図である。

【0015】図において、2は帯状の正極板であり、正極合剤ペーストを集電体の両面に塗布して乾燥・圧延を施し、正極合剤層を形成させたものである。

【0016】正極合剤の調製は、正極活物質およびアセチレンブラックを100：5の重量比で混合したものに、エチレンジアミンに溶解したヒドロキシエチルセルロースを所定の重量比で添加混練し糊状とする。さらに、この糊状物にポリテトラフルオロエチレン樹脂を所定の重量を添加して混練したものである。

【0017】正極活物質には、ここでは LiNiO_2 を用いており、集電体には $20\mu\text{m}$ のアルミ箔を使用した。

【0018】3は帯状負極板であり、ここでは、コークスを焼成して得られた炭素材をカルボキシメチルセルロース水溶液で混練して負極ペーストとし、 $18\mu\text{m}$ 銅箔の両面に塗布して、乾燥・圧延処理を施して負極板としている。このとき、炭素材と固形分としてのカルボキシメチルセルロースの重量比は、90：10である。

【0019】電解液は、炭酸プロピレンと炭酸エチレン

との等体積混合溶媒に、支持電解質として六フッ化磷酸リチウムを1モル/リットルの割合で溶解して調整した。

【0020】11は正極リード、12は負極リードである。

【0021】1は電極群であり、電極群1は、正極板2および負極板3に、それぞれ正極リード11および負極リード12を取り付けた後、正極板2と負極板3との間にポリエチレン製のセパレータ4を介在させ、平板のポリエチレン樹脂からなる巻芯6を中心に、全体を断面楕円形の渦巻き状に巻回して作成している。

【0022】5はステンレス鋼板を深絞り加工により作製した電池ケース、9はアルミニウムからなる正極端子である。

【0023】7は蓋板であり、中央部にはポリプロピレン樹脂からなる絶縁バックリング8を介して、アルミニウムリベットからなる正極端子9がかしめにより取り付けられている。また、蓋板7には孔14が形成され、その孔14を覆うように安全弁15が取り付けられている。

【0024】10は正極端子9の下端に設けられる集電用ワッシャ、13はポリプロピレン樹脂からなるリード絶縁カバーである。

【0025】電極群1を電池ケース5に収納後、その他の構成部品を装着して電池を構成し、電解液を注入して蓋板7で密封した。この蓋板7と電池ケース5とはレーザー溶接により密封されている。

【0026】集電用ワッシャ10には、正極板2に接続されている正極リード11の他端が接続されており、蓋板7には、負極板3の一端に接続されている負極リード

12の他端が接続されている。

【0027】本実施の一形態において、ヒドロキシエチルセルロースの含有量を0.5重量%、1.0重量%、5.0重量%、10.0重量%、15.0重量%、20.0重量%、また、ポリテトラフルオロエチレン樹脂を0.5重量%、1.0重量%、5.0重量%、10.0重量%、15.0重量%、20.0重量%と変化させて正極ペーストの作製をした。

【0028】その結果、ポリテトラフルオロエチレン樹脂の添加量が、15%以上ではペーストが団子状になりほとんど流動性のないペーストになり、塗着不可能なものになった。

【0029】そこで、塗着可能と考えられるヒドロキシエチルセルロースが0.5重量%、1.0重量%、5.0重量%、10.0重量%、15.0重量%、20.0重量%、また、ポリテトラフルオロエチレン樹脂が0.5重量%、1.0重量%、5.0重量%、10.0重量%添加したものについて、アルミニウム箔に塗着し、乾燥・圧延を施し、正極板を作製した。

【0030】次に、作製した正極板について曲げ試験を行った。これは極板の強度と柔軟性を調べるもので、直径3mmのアルミニウム棒に作製した正極板を巻くというものである。

【0031】その結果、表1に示すごとく、ヒドロキシエチルセルロースが0.5重量%以下、15重量%以上、またポリテトラフルオロエチレンが0.5重量%以下では合剤層が剥離することがわかった。

【0032】

【表1】

5

6

ヒドロキシエチルセルロースの含有量	0.5	0.5	0.5	0.5
ポリテトラフルオロエチレンの含有量	0.5	1.0	5.0	1.0
合剤の剥離の有無	有	有	有	有
ヒドロキシエチルセルロースの含有量	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリテトラフルオロエチレンの含有量	0.5	1.0	5.0	1.0
合剤の剥離の有無	有	無	無	無
ヒドロキシエチルセルロースの含有量	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリテトラフルオロエチレンの含有量	0.5	1.0	5.0	1.0
合剤の剥離の有無	有	無	無	無
ヒドロキシエチルセルロースの含有量	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリテトラフルオロエチレンの含有量	0.5	1.0	5.0	1.0
合剤の剥離の有無	有	無	無	無
ヒドロキシエチルセルロースの含有量	1.5	1.5	1.5	1.5
ポリテトラフルオロエチレンの含有量	0.5	1.0	5.0	1.0
合剤の剥離の有無	有	有	有	有
ヒドロキシエチルセルロースの含有量	2.0	2.0	2.0	2.0
ポリテトラフルオロエチレンの含有量	0.5	1.0	5.0	1.0
合剤の剥離の有無	有	有	有	有

(表中のヒドロキシエチルセルロースおよびポリテトラフルオロエチレンの含有量の単位はそれぞれ正極合剤層の重量に対する割合を示す)

【0033】これは、ヒドロキシエチルセルロースが0.5重量%以下及びポリテトラフルオロエチレンが0.5重量%以下では、密着が不十分なためであるが、ヒドロキシエチルセルロースが1.5重量%以上で剥離が生じたのは合剤層の可塑性が足りないためと考えられる。

【0034】次に、合剤層が剥離しなかった結着剤含有量の異なる正極板を用いて電池を組立て、サイクル特性を評価した。評価方法としては、雰囲気温度25℃において充電上限電流を500mAに設定して電圧4.1Vま

で充電した後、200mAの電流で2.7Vまで放電させる充放電を繰り返し、この充放電サイクルの5サイクル目の放電容量を初期容量とし、さらに300サイクルまで充放電を行って、初期容量に対するこの時の放電容量の比を容量保持率としてサイクル特性を評価するものである。

【0035】この結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

	試作電池		
	A	B	C
ヒドロキシエチルセルロースの含有量	1	1	1
ポリテトラフルオロエチレンの含有量	1	5	10
初期容量 (mAh)	501	493	470
300サイクル時の容量 (mAh)	366	374	368
容量保持率 (%)	73.0	75.8	78.2
	試作電池		
	D	E	F
ヒドロキシエチルセルロースの含有量	5	5	5
ポリテトラフルオロエチレンの含有量	1	5	10
初期容量 (mAh)	501	493	470
300サイクル時の容量 (mAh)	395	412	407
容量保持率 (%)	78.8	83.5	86.5
	試作電池		
	G	H	I
ヒドロキシエチルセルロースの含有量	10	10	10
ポリテトラフルオロエチレンの含有量	1	5	10
初期容量 (mAh)	501	493	470
300サイクル時の容量 (mAh)	383	391	379
容量保持率 (%)	76.4	79.3	80.6

(表中のヒドロキシエチルセルロースおよびポリテトラフルオロエチレンの含有量の単位はそれぞれ正極合剤層の重量に対する割合を示す)

【0037】電池の初期容量は、結着剤の含有率の増加に伴って減少する傾向がみられた。これは、結着剤の増加に伴って、正極活物質の重量が占める割合が少なくなるためである。

【0038】容量保持率は、結着剤の増加にともなって増加し、サイクル特性の向上がみられた。

【0039】以上ことから判断すると、ヒドロキシエチルセルロースの適切な含有量は、1重量%～10重量%であり、これらの中では、特に5重量%のものが最も良好な特性を示した。また、ポリテトラフルオロエチレン樹脂の含有量は、1重量%から10重量%であり、これらの中では、特に5重量%の場合が最も良好な特性を示した。

【0040】

【発明の効果】本発明になる非水二次電池は、正極合剤層を有する正極と、負極と、非水電解液とを備えてなり、正極合剤層は、少なくともリチウムイオンを含有す

る充放電可能な正極活物質と該正極活物質を結着する結着剤とを有しており、該結着剤は、ヒドロキシエチルセルロースとポリテトラフルオロエチレン樹脂とからなり、該ヒドロキシエチルセルロースの含有量が1重量%～10重量%であって、かつポリテトラフルオロエチレン樹脂の含有量が1重量%～10重量%であることを特徴とする。

【0041】なお、前記結着剤の含有量は、少なくとも正極活物質と結着剤とを含む正極合剤が溶剤に溶解したペーストから形成される場合であって、このペーストを乾燥し、溶剤を除去した後の正極合剤層における結着剤の重量%を示す。

【0042】これによれば、ヒドロキシエチルセルロースとポリテトラフルオロエチレン樹脂とを併用することにより、比較的少量で大きな結着力を有するので、製造時の煩雑さと歩留まりの悪さを解消することができる。

【0043】また、正極合剤ペーストを金属集電体上に塗布し、正極合剤層を形成する場合、厚みが薄くかつ均一な塗着層が得られる。

【0044】したがって、本発明により、製造工程における煩雑さ、及び歩留まりのない、安価な高容量非水二次電池を提供することができ、その工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明になる渦巻状電極を備えた角型電池の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 電極群
- 2 正極板

- * 3 負極板
- 4 セパレータ
- 5 電池ケース
- 6 巻芯
- 7 蓋板
- 8 絶縁パッキング
- 9 正極端子
- 10 集電用ワッシャ
- 11 正極リード
- 12 負極リード
- 13 リードカバー
- 14 孔
- * 15 安全弁

【図1】

